Elektrooptischer Kerreffekt bei hohen Drucken im Übergangsgebiet gasförmig – flüssig

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades genehmigt von der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin

Von

Eduard Kuß
aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 13. XII. 1939
Tag der Promotion: 15. IV. 1940

Spezialbetrieb für Dissertationsdruck von Robert Noske in Borna-Leipzig
1940

Diss. Berlin 1940
N 3

Referenten: Prof. Dr. H. A. Stuart
Prof. Dr. Chr. Gerthsen

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhalt.

Seite

Einleitung: Die Struktur der Flüssigkeiten 1

I. Versuchsanordnung 5
1. Das Prinzip der Druckanordnung
2. Die Konstruktion des Druckrohres
3. Die elektrische Anordnung
4. Die optische Anlage

II. Messungen an Stickstoff 16
1. Vergleich mit der Theorie
2. Die Genauigkeit der Meßmethode und die Berechnung der Konstanten bei Normalbedingungen

III. Messungen an Kohlendioxyd 20
1. Die Druckabhängigkeit der Kerrkonstanten oberhalb und unterhalb der kritischen Temperatur
2. Die Abweichungen von der Langevin-Bornschen Orientierungstheorie

IV. Messungen an Äthylen 24
1. Die experimentellen und theoretischen Kurven bei 20 und 40 Grad C
2. Die Abweichungen als Funktion der Dichte

V. Methan und Argon 27
1. Die Messungen an CH_4 im Vergleich zu Depolarisationsgradmessungen
2. Der Effekt an Argon

VI. Auswertung 32
1. Die Abweichungen als Funktion der Dichte und der Temperatur
2. Der Lorentz-Lorenzsche Feldansatz
3. Der Effekt an kugelsymmetrischen Molekülen

Zusammenfassung 35

Einleitung.

Über die Struktur der Flüssigkeiten weiß man bekanntlich bisher nur sehr wenig, trotzdem die angrenzenden Aggregatzustände — der gasförmige und der feste Zustand — theoretisch bereits sehr gut erfaßt sind. Die Ursache liegt darin, daß man die Wechselwirkungen der Moleküle aufeinander in einer Flüssigkeit nicht mehr vernachlässigen kann, daß aber diese Wechselwirkungen noch nicht ausreichen, um eine feste Anordnung der Moleküle gegeneinander zu bewerkstelligen. Man hat daher in einer Flüssigkeit einen äußerst komplizierten Mittelfall zwischen dem vollkommen ungeordneten Gaszustand und dem geordneten Zustand eines Kristalls vor sich.

Nach Röntgenstrahluntersuchungen von Debye[1]), Menke, Stewart[2]), Prins, Noll u. a.[3]) nimmt man nun an, daß in einer Flüssigkeit die Moleküle soweit aneinander genähert sind, daß sich Schwärme ausbilden, innerhalb derer die Moleküle eine bestimmte Ordnung aufweisen. Die Vorzugsrichtungen der Schwärme sind insgesamt regellos verteilt und verlagern sich langsam mit der Zeit. Ein einzelnes Molekül kann dabei von einem Schwarm durch dazwischenliegende ungeordnete Gebiete in einen anderen Schwarm übertreten. Die durchschnittliche Größe dieser Schwärme wird von den einzelnen Autoren sehr verschieden angesetzt.

Die Untersuchungen von Debye und Menke über Röntgenstrahlinterferenzen an Quecksilber gingen nun davon aus, daß Quecksilber eine einatomare Flüssigkeit ist, und daß man daher aus der Intensitätsverteilung der Streustrahlung direkt eine Abstandsstatistik der Atome aufstellen kann. Es ergab sich dabei, daß ganz bestimmte Abstände der Quecksilberatome besonders häufig auftreten. — Wesentlich komplizierter liegen dagegen die Verhältnisse an Flüssigkeiten, die aus mehratomigen Molekülen bestehen, da hier zusätzlich noch eine Einordnung der Moleküle hinsichtlich ihrer Achsen stattfinden wird. Es tritt dadurch ein wei-

terer Parameter auf, so daß sich nicht mehr eindeutig aus der Intensitätsverteilung der Streustrahlung die Anordnung der Moleküle bestimmen läßt.

Als weitere Methoden für Strukturuntersuchungen der Flüssigkeiten kommen vor allem der Kerreffekt und der Depolarisationsgrad in Frage, die ja beide durch die Anisotropie der Polarisierbarkeit gegeben sind. Sie sind daher — wie Stuart[4]) zeigte — im Gegensatz zur Molekularpolarisation, die ja nur von der mittleren Polarisierbarkeit abhängt, sehr empfindlich gegen Schwarmbildung.

Die Langevin-Bornsche Orientierungstheorie setzt bekanntlich im feldlosen Medium den Zustand der vollkommenen Unordnung voraus und setzt weiterhin bei Anlegen eines Feldes E für das auf das Molekül wirkende innere Feld:

$$F = E + \frac{4\pi}{3} P$$

an, worin P die Polarisation bedeutet.

Unter dem Einfluß des inneren Feldes werden sich nun die von sich aus schon anisotropen Moleküle mit der Richtung ihrer größten Polarisierbarkeit in die Feldrichtung einstellen. Diese Einordnung wird aber durch die Temperaturbewegung gestört, und so stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, der von der Temperatur, der Dichte, dem elektrischen Feld und den statischen Polarisierbarkeiten abhängt.

Wegen der Einordnung wird nun die Polarisierbarkeit für eine optische Lichtwelle in verschiedenen Richtungen verschieden groß, und daraus ergibt sich bekanntlich als Gangunterschied bei einem angelegten Feld von einer elektrostatischen Einheit und bei 1 cm Kondensatorlänge für den einfachen Fall eines dipollosen, rotationssymmetrischen Moleküls:

$$B = \frac{(n^2+2)^2}{n} \left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2 \frac{\pi N_L d}{3\lambda M} \frac{2(a_1 - a_2)(b_1 - b_2)}{45 k T}$$

worin a_i die statischen, b_i die optischen Polarisierbarkeiten in den Hauptrichtungen, n und ε Brechungsindex und Dielektrizitätskonstante und d die Dichte bedeutet.

Wegen der oben angegebenen Voraussetzungen kann diese Beziehung natürlich nur für den gasförmigen Zustand gelten, wo sie

auch außerordentlich gut bestätigt ist. Im flüssigen Zustand werden sich dagegen die Moleküle gegenseitig beeinflussen, es werden sich Schwärme bilden, und dadurch wird nicht nur das innere Feld geändert, sondern auch die Einstellung des Moleküls im Felde erschwert werden. Wir werden daher im flüssigen Zustand Abweichungen von der Theorie bekommen, die charakteristisch für die Wechselwirkungen der Moleküle untereinander sein werden.

Die Langevin-Bornsche Theorie zeigt nun auf Flüssigkeiten angewandt tatsächlich große Abweichungen gegenüber den experimentellen Werten. — So kann die am meisten untersuchte Temperaturabhängigkeit der Kerrkonstante einer Flüssigkeit bisher noch nicht einheitlich dargestellt werden. In einer Arbeit von Grodde[5]) über die Temperaturabhängigkeit der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung von Flüssigkeiten wird aus diesen Abweichungen heraus geschlossen, daß man selbst bei Berücksichtigung der Rotationsbehinderung noch keine Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment bekommt, und daß man mindestens noch die Anisotropie des inneren Feldes berücksichtigen muß. Neuere Arbeiten[6]) zeigen jedoch, daß auch bei Ansetzen beider Einflüsse nur in wenigen Fällen eine befriedigende Übereinstimmung der Theorie mit den experimentellen Ergebnissen zu erzielen ist, und daß wahrscheinlich noch weitere Einflüsse wie Association und Deformation der Elektronenhüllen berücksichtigt werden müssen. — Da durch die Überlagerung dieser Effekte die Verhältnisse von der Flüssigkeit aus nur schwer zu übersehen sind, liegt es nahe, nicht die Flüssigkeit selbst, sondern den Übergang vom gasförmigen in den flüssigen Zustand, d. h. Gase bei hohen Drucken zu untersuchen, um so bei ein und derselben Substanz mit Hilfe der Kerreffektmethode die Wechselwirkungen der Moleküle in der Flüssigkeit und im Gaszustand derselben Dichte vergleichen zu können. Es ist dabei von vornherein zu erwarten, daß sich die Wechselwirkungen der Moleküle bereits im Gaszustand bei höheren Dichten bemerkbar machen werden und daß dabei vielleicht einige der Effekte durch ihre Dichteabhängigkeit zu trennen sind.

Die vorliegende Arbeit stellte sich daher das Ziel, Gase unter hohem Druck bis zum Übergang in den flüssigen Zustand zu untersuchen und damit das Einsetzen und den Verlauf der Abweichungen von der Theorie bei immer größer werdender Annäherung der Mole-

küle zu verfolgen. — Diese Aufgabe hatten sich bereits Beams und Stevenson[7]) gestellt. Trotzdem aber ihre Apparatur für mehrere tausend Atmosphären geeignet sein sollte, ließen sich die Messungen nur in dem verhältnismäßig engen Bereich von 60 bis 100 atm ausführen.

Weitere Hochdruckuntersuchungen liegen von Borchert[8]) vor, der Kohlensäure im Bereich von 40 bis 100 atm untersucht und von Bizette[9]), der jedoch keine Druckabhängigkeit, sondern lediglich die sehr kleine Kerrkonstante von Stickstoff bei weißem Licht bei etwa 150 Atmosphären gemessen hat. — Da gerade die Messungen an Stickstoff zeigen, daß die Werte der einzelnen Beobachter stark voneinander abweichen, wird die Entwicklung einer Apparatur für höhere Drucke ein doppeltes Interesse haben nämlich:

1. um die Kerrkonstante im Übergangsgebiet gasförmig-flüssig oberhalb und unterhalb der kritischen Temperatur zu untersuchen, um daraus Rückschlüsse auf die Struktur der Flüssigkeit zu ziehen und

2. um die Kerrkonstanten derjenigen Gase zu messen, deren Effekt zur Untersuchung bei gewöhnlichem Druck zu klein ist, für die man aber mit genügender Genauigkeit noch den idealen Gaszustand ansetzen kann (vgl. Abschnitt V).

Bei der Untersuchung der Kerrkonstanten im Übergangsgebiet wird man dabei im gasförmigen Zustand Dichten erzielen können, die — wie etwa im Fall von CO_2 und C_2H_4 — bis zu 100% größer sind als die kritischen Dichten. Dabei besteht die Möglichkeit, daß von einer bestimmten Dichte ab schon aus räumlichen Gründen eine verhältnismäßig plötzliche Einordnung der Moleküle in Schwärme erfolgt, und daß daher die im flüssigen Zustand auftretenden starken Abweichungen von der Theorie auch bei Gasen plötzlich bei höheren Dichten auftreten.

Es wurde deshalb eine Apparatur entwickelt, mit der erstmalig die Dichteabhängigkeit der Kerrkonstanten bis zu 415 Atmosphären aufgenommen werden konnte.

I. Versuchsanordnung.

1. Das Prinzip der Druckanordnung.

Die Durchführung der Messungen im Gebiet hoher Drucke bringt erhebliche technische Schwierigkeiten mit sich, die zum Teil in der Konstruktion eines Druckrohres mit Hochspannungsdurchführung und in der druckdichten Halterung optischer Fenster liegen.

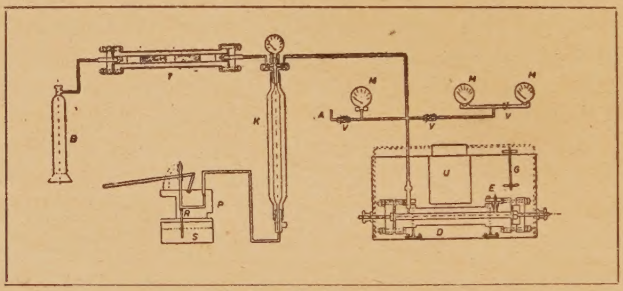
Da die auftretenden Gangunterschiede bei Stickstoff und Methan selbst bei höheren Drucken nur 10^{-4} bis 10^{-5} Wellenlängen betragen, werden sich Präzisionsmessungen nur mit den empfindlichsten Methoden wie etwa mit dem Braceschen Kompensator ausführen lassen. Um dabei störende Einflüsse durch die Eigendoppelbrechung der Endglasplatte zu vermeiden, wird man versuchen, Teile wie den Polarisator mit in die Druckkammer einzuschließen. Ein Einbau des Braceschen Kompensators selbst in das Rohr ist aber bei Absolutmessungen wegen der Druckempfindlichkeit des Kompensators und wegen technischer Schwierigkeiten nicht möglich.

Im Prinzip verwandten wir daher folgende optische Anordnung:

Ein monochromatisches, paralleles Lichtbündel tritt durch eine Endglasplatte in das Druckrohr ein, durchläuft dann den eingebauten Polarisator und den Kerrkondensator, tritt durch die zweite Endglasplatte wieder aus und fällt dann schließlich in den Kompensator (vgl. Fig. 2). Durch den Einbau des Polarisators macht sich also nur die Doppelbrechung der zweiten Endglasplatte bemerkbar, die bei Verwendung von präzisionsgekühlten Spezialgläsern genügend klein gehalten werden konnte. Der Einfluß dieser Doppelbrechung wird in Abschnitt 4 noch näher behandelt werden.

Die eigentliche Druckanordnung ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Das Gas gelangt aus der Bombe B in das Trockenrohr T, das innen mit Blei ausgeschlagen ist und abwechselnd Schichten aus Watte und Calciumchlorid enthält. Das getrocknete Gas kommt danach in das Kompressionsgefäß K und das eigentliche Druckrohr D, in das der Kerrkondensator eingebaut ist. Nach Schließen der Einlaßventile am Kopf von K wird mit Hilfe der Druckpumpe P Sperrflüssigkeit in das Kompressionsgefäß gedrückt und

so der gewünschte Druck im Druckrohr erzeugt. Da die Dichte genau bestimmt werden muß, waren drei Feinmeßmanometer angeschlossen, die in direkter Gewichtsbelastung geeicht waren und deren Meßbereich sich überdeckte, so daß jeweils noch eine Zehntel Atmosphäre geschätzt werden konnte. Das Druckrohr *D* mit der elektrischen Einführung *E* war in einen größeren Kasten eingebaut, der als Thermostat diente, und in den ein Ultrathermostat eingehängt werden konnte. Die Temperatur war dann auf weniger als ein Zehntel Grad konstant.



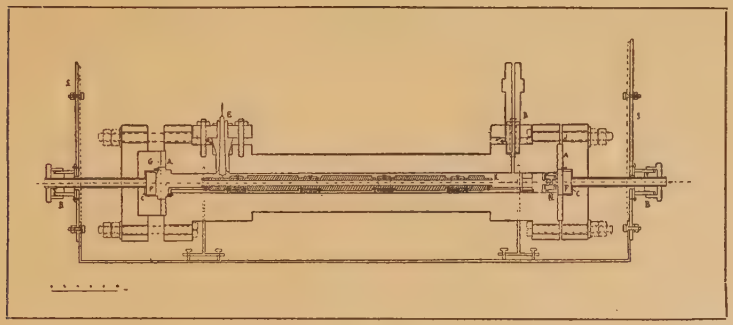
Prinzip der Druckanordnung.
Fig. 1.

2. Die Konstruktion des Druckrohres.

Das Untersuchungsgefäß ist ein 60 cm langes Stahlrohr, das an der elektrischen und der Druckeinführung entsprechend verstärkt ist. Es besteht mit den Verstärkungen und den Flanschen aus einem Stück und wurde durch Abdrehen und Ausbohren einer 18 cm starken Stahlwelle hergestellt. Das Rohr hat einen Innendurchmesser von 30 mm. Es enthält den Kondensator *K* und das Nicholsche Prisma *N*, das vor dem Verschließen des Rohres einjustiert werden muß. Den Verschluß bilden zwei Endflansche, die durch je 12 Schraubenbolzen gehalten werden. Der eine von ihnen (der linke in Fig. 2) trägt einen drehbaren Einsatz *G*. Durch ihn ist es möglich, das optische Fenster *F* in eine Lage zu drehen, in der die Doppelbrechung ein Minimum wird.

Wie die Fig. 2 zeigt, ist das Rohr vollkommen in einen Thermostatenkasten eingebaut, so daß auch die Endflansche von der Thermostatenflüssigkeit umspült werden. Aus dem Kasten heraus

ragen lediglich 2 dünne Rohre, die den Lichtweg freihalten. Um das Rohr herauszunehmen, werden die Dichtungen *B* gelockert und die Stirnfläche *S* des Thermostatenkastens abgeschraubt. In den Kasten wird von oben her ein Ultrathermostat nach Hoepler eingehängt (in der Figur nicht eingezeichnet), und die Flüssigkeit mit einer eingebauten Pumpe und Rührern dauernd in Zirkulation gehalten.



Druckrohr.

Fig. 2.

Das Gewicht des Druckrohres*) betrug etwa 1½ Zentner, das Volumen des Rohres mit Zuleitungen etwa ½ Liter und das Volumen des Kompressionsgefäßes dazu noch etwa 1 Liter.

Die Dichtungen an den aufgeschraubten Endflanschen wurden durch Dichtungsscheiben *A* bewirkt, in die sich von beiden Seiten die etwa ¾ mm hohen Dichtungskörner der Endflansche bzw. des Rohres drückten. Diese Dichtungsart hat den Vorteil, daß die Scheiben nach jedem Gebrauch ausgewechselt und abgeschliffen werden können. Als Material für die Dichtungsscheiben war ursprünglich ausgeglühtes Kupfer genommen worden. Es zeigte sich jedoch später, daß Aluminium wesentlich günstiger ist, da wegen seiner geringeren Härte leichter eine Dichtung erzielt werden kann.

Eine wesentliche Schwierigkeit besteht in dem druckdichten Einsetzen der optischen Fenster. Diese bestehen aus 15—20 mm

*) Die Herstellung des Rohres übernahm freundlicherweise die „Deutsche Reichsbahn".

starken Rundscheiben aus Spezialglas. (Es eignet sich besonders dafür das SF 6 Glas der Firma Schott & Gen., Jena.) Da nun bekanntlich ein ungleichmäßiger Druck auf Glasplatten bereits eine wesentliche Erhöhung ihrer Doppelbrechung mit sich bringt, mußten die Fenster so eingekittet werden, daß sie von allen Seiten einem möglichst gleichmäßigen Druck ausgesetzt waren. Eine Kittung an den Seiten des Fensters wurde deshalb vermieden, und die polierte Scheibe lediglich an ihrer Unterfläche mit einer dünnen Schicht aus geschmolzenem Canadabalsam am Stahlflansch angekittet. Eine derartige Halterung erweist sich — wie bereits Bridgman [10]) in seinem Werk angibt — als absolut druckdicht, da die von dem Gas auf die Oberfläche des Glases ausgeübte Gesamtkraft die Scheibe gegen die Unterlage drückt, und so wegen der nichtunterstützten Fläche des Fensters ein Druck in der Dichtungsfläche herrscht, der jeweils um einen bestimmten Prozentsatz höher ist als der des Gases.

3. Die elektrische Anordnung.

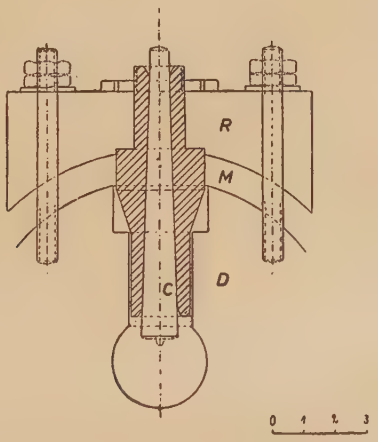
Die elektrische Anordnung besteht aus einem Gleichrichter, der druckfesten elektrischen Hochspannungsdurchführung und dem eingebauten Kondensator.

Der Gleichrichter war nach der Graetzschen Vierzellenschaltung aufgebaut, und enthielt als Ausgangskapazität einen Kondensator von einem Mikrofarad. Er wurde direkt von einem größeren 500 Periodengenerator gespeist und wies dann auch bei größeren Belastungen nur eine Welligkeit von $^1/_{10}$ Promille auf.

Bei der Hochspannungsdurchführung besteht von vornherein die Gefahr, daß Brüche im Isoliermaterial auftreten, wodurch dann elektrische Überschläge erfolgen und das Rohr undicht wird. — Es wurde deshalb darauf geachtet, daß sowohl der Kraftlinienverlauf im Isolierkörper als auch die Druckbeanspruchung möglichst gleichmäßig ist. Aus diesem Grunde war die Hochspannungsdurchführung folgendermaßen aufgebaut:

Ein Calitkonus, in den der Leiter eingeschmolzen war, wurde individuell auf einen Messingeinsatz *M* eingeschliffen (in der Fig. 3 schraffiert eingezeichnet), der in eine entsprechend abgesetzte Aus-

bohrung des Druckrohres *D* paßte*). Die Auflagefläche des Calitkonus ist dabei möglichst groß gemacht und sämtliche Ecken des Einsatzes sorgfältig abgerundet, um ein Einschneiden an den Stellen zu verhindern, an denen die Druckbeanspruchung wechselt. Die Dichtung des Messingeinsatzes gegen das Rohr findet an der scharfen Stahlkante innen im Rohr statt. Bei Verwendung einer derartigen Kegeldichtung ist bereits bei geringem Anziehen des aufgesetzten Flansches *R* eine Dichtung zu erzielen.



Druckfeste Hochspannungs-Durchführung.
Fig. 3.

Der oben auf dem Messingeinsatz aufgeschraubte Ring dient dazu, gleich bei Abschrauben des Flansches den Messingeinsatz mit herausheben zu können. Ein Verdrehen des Konus und des Drantes beim An- und Abschrauben ist durch die Art der Befestigung vermieden. In unserem Fall war der Ring gleich in ein größeres Messingrohr eingelötet, um so die Thermostatenflüssigkeit von der elektrischen Zuführung fernzuhalten.

*) Zum besseren Einpassen des Calitkonus kann dieser eventuell mit einer dünnen Schicht von Canadabalsam gelöst in Xylol bestrichen werden.

Diese Hochspannungsdurchführung hat sich bei Verwendung von Calit als Isoliermaterial*) während unserer gesamten Messungen außerordentlich gut bewährt. Die Belastung betrug dabei bis zu 400 Atmosphären und 20 Kilovolt.

Schließlich bestand die elektrische Anordnung noch aus dem eingebauten Kondensator. Dieser hatte eine Länge von 45 cm bei regulierbarem Plattenabstand. Die geerdete Platte war über eine Halterung aus Messing fest mit dem Rohr verschraubt, während die zweite Platte durch vier u-förmige Porzellanisolatoren gehalten wurde. Dabei war sie an den Isolatoren über je eine Einstellplatte mit drei Madenschrauben befestigt. Auf diese Weise ließ sich der Plattenabstand, der meist zwischen 3 und 4 mm lag, gut einjustieren. Der Abstand wurde dann mit Meßkonussen an verschiedenen Stellen des Kondensators ausgemessen und davon dann Mittelwerte gebildet.

Zur Erzielung einer guten Oberfläche waren die Platten vergoldet und hochglanzpoliert.

Im übrigen wurde der Kondensator durch ein Duranglasrohr, das auf ½ mm genau in das Druckrohr eingepaßt war, von den Stahlwandungen isoliert.

4. Die optische Anlage.

Die optische Anlage war wie üblich aufgebaut, d. h. das Licht einer möglichst punktförmigen Lichtquelle wurde mit einem Kondensor auf einer möglichst engen Spaltblende abgebildet. Es durchlief danach der Reihe nach einen Achromaten, den Polarisator, die Kerrzelle, den optischen Kompensator und schließlich den Analysator. — Zur Justierung der eigentlichen Apparatur ist das Druckrohr, das den eingebauten Polarisator und die Kerrzelle enthält, in dem ca. 80 Liter fassenden Thermostatenkasten eingebaut (vgl. Fig. 2) und dieser ruht wieder auf zwei Füßen mit Feinverstellung. Auf diese Weise kann das Druckrohr sowohl seitlich als auch in der Höhe genau einjustiert werden. Als optische Bank diente bei dem großen Gewicht des Druckrohres und des Thermostatenkastens eine 2 m lange entsprechend abgeschliffene Eisenbahnschiene.

---

*) Der Isolierkonus wurde nach Zeichnung bei der Hermsdorf-Schomburg-Isolatoren-Gesellschaft hergestellt.

Als Kompensator wurde diejenige Bracesche Anordnung benutzt, bei der das Licht erst die doppelbrechende Schicht, dann die Kompensatorplatte und zuletzt die Halbschattenplatte durchläuft. Diese Anordnung eignet sich für die vorliegende Apparatur besonders, da nach Szivessy [11]) sowohl eine Drehung des Analysators wie eine Drehung der Halbschattenplatte nur eine Änderung der Empfindlichkeit mit sich bringt unter Zugrundelegung derselben Voraussetzungen, die auch bei der Anwendung der Näherungsformeln gemacht werden. Eine Verdrehung des gesamten Druckrohres, die nach Einjustierung des Polarisators und des Kerrkondensators beim Aufsetzen und Anziehen der Endflansche leicht eintreten kann, bringt also bei dieser Kompensationsvorrichtung keine Meßfehler mit sich, da das Azimut der Hauptschwingungsrichtung des Mediums gegen den Polarisator erhalten bleibt und die Verdrehung des Druckrohres lediglich eine Verdrehung des Analysators und der Halbschattenplatte gegenüber der übrigen Anlage bedeutet. Dasselbe gilt dagegen nicht für diejenige Bracesche Anordnung, die durch gegenseitiges Vertauschen der Kompensatorplatte und der Halbschattenplatte entsteht.

Die Voraussetzungen, die zur Ableitung der Näherungsformel:

(1) $$\delta = \pm \operatorname{tg} x \,(\sin 2\bar{k} - \sin 2\bar{k}_0)$$

x = Phasendifferenz der Kompensatorplatte

$\bar{k}$ = Halbschattenazimut der Kompensatorplatte bei Vorhandensein einer Doppelbrechung

$\bar{k}_0$ = Halbschattenazimut der Kompensatorplatte ohne Vorhandensein einer Doppelbrechung

gemacht werden, sind bei uns mit großer Genauigkeit erfüllt. — Da die Effekte maximal einige wenige Grad betragen und die Gangdifferenz der Kompensatorplatte ziemlich genau eine hundertstel Wellenlänge ausmacht, liegen die Unterschiede zwischen der Näherungs- und der strengen Formel in der Größenordnung von einigen Promille. Wir können daher ohne weiteres die Näherungsformel (1) verwenden.

Setzen wir nun die Formel (1) einmal auf die Endglasplatte und einmal auf das doppelbrechende Medium plus der Endglasplatte an, so bekommen wir:

$$\delta_1 = \operatorname{tg} x\,(\sin 2\alpha - \sin 2\alpha_0) \quad \text{Medium + Platte}$$
$$\delta_2 = \operatorname{tg} x\,(\sin 2\beta - \sin 2\alpha_0) \quad \text{Endglasplatte}$$

Darin bedeuten α und β die Halbschattenazimute bei Vorhandensein einer Doppelbrechung und α_0 das Halbschattenazimut der Kompensatorplatte ohne Vorhandensein einer Doppelbrechung jeweils von der Schwingungsrichtung des Polarisators aus gerechnet.

Bei der Messung selbst werden nun lediglich die Winkel α und β bestimmt und daraus die im Medium entstehende Phasendifferenz nach:

$$\delta = \operatorname{tg} x\,(\sin 2\alpha - \sin 2\beta) \tag{2}$$

berechnet. Man erhält dabei die Winkel α und β nach Szivessy [12]) jeweils aus zwei Halbschattenstellungen nach der Beziehung:

$$2\alpha = \frac{\pi}{2} - (p_2 - p_1) = (p_3 - p_2) - \frac{\pi}{2} \tag{3}$$

p_3, p_2 und p_1 sind die von einer beliebigen Lage aus gerechneten Halbschattenazimute. Aus je zwei Ablesungen mit und ohne Feld folgt also aus den Teilkreisablesungen, die von einem beliebigen Nullpunkt an gerechnet sein können, direkt die durch das Medium allein hervorgerufene Doppelbrechung.

Durch die Anwendung der Formel (2) bekommen wir allerdings eine weitere Voraussetzung hinein, die wesentlich für sämtliche Meßmethoden ist, bei denen nicht gerade Polarisator und Kompensator mit in das Untersuchungsgefäß eingebaut wird. Wie bereits erwähnt, bereitet ein derartiger Einbau aber wegen der Druckempfindlichkeit des Kompensators wesentliche Schwierigkeiten, so daß mit einer derartigen Apparatur bisher nur Relativmessungen bis 60 Atmosphären vorgenommen wurden. Abgesehen von diesem Versuch und von der Apparatur von Beams und Stevenson, die — wie die Ergebnisse zeigen werden — nicht mit der nötigen Empfindlichkeit arbeitet, spielt also diese Voraussetzung bei nahezu allen Untersuchungen von Doppelbrechungen eine wesentliche Rolle, und man sollte daher versuchen, die Fehler abzuschätzen, die durch diese Voraussetzung maximal auftreten können.

Der Fehler kommt ja dadurch zustande, daß wir zwei doppelbrechende Schichten hintereinander haben, wobei die Lage der Hauptachsen im zweiten Medium — d. i. bei uns die Endglas-

platte — nicht bekannt ist. Würden die Hauptachsen der beiden Schichten parallel liegen, so blieben beim Übergang vom ersten in das zweite Medium die Komponentenrichtungen bestehen, und die π und s Komponente bekämen nur — entsprechend der Doppelbrechung des zweiten Mediums — eine weitere Phasenverschiebung gegeneinander. Die Additivität der Doppelbrechungen wäre daher in diesem Fall bekanntlich bis zu beliebig großen Werten streng erfüllt.

Anders ist es bei einer beliebigen Lage der Hauptachsen, da beim Übergang vom ersten in das zweite Medium jede Komponente wieder in zwei weitere Komponenten zerlegt wird, deren Richtungen durch das zweite Medium bestimmt werden. Jede der neuen Komponenten setzt sich daher aus mehreren Teilen zusammen, die gegeneinander phasenverschoben sind.

In unserem Fall sind die Verhältnisse deshalb etwas einfacher, weil die in das erste Medium einfallende Strahlung durch den in das Druckrohr eingebauten Polarisator unter 45 Grad zu den Hauptrichtungen des ersten Mediums polarisiert ist. Nur in diesem Spezialfall bekommt man bekanntlich am Ausgang des Mediums eine elliptische Schwingung, wobei die Hauptachse der Ellipse (die Komponente in dieser Richtung wollen wir als Hauptkomponente bezeichnen) mit der Schwingungsrichtung des Polarisators zusammenfällt. Die Abschätzung kann daher z. B. auf die Weise durchgeführt werden, daß man nun die Haupt- und die dazu senkrecht liegende Nebenkomponente getrennt weiterverfolgt.

Nach Fresnel wird bei den bei uns vorliegenden kleinen Doppelbrechungen von nur 10^{-3} Wellenlängen die Amplitude der Hauptkomponente im Medium höchstens um 3 Promille geschwächt. Im zweiten Medium — bei uns also in der Endglasplatte — wird nun diese Komponente noch einmal um höchstens 3 Promille geschwächt, und es entsteht außerdem noch — entsprechend der Doppelbrechung des zweiten Mediums — eine Nebenkomponente. Man kann nun leicht nachrechnen, daß bei unseren kleinen Doppelbrechungen die Hauptachse der Ellipse hinter der Endglasplatte höchstens um eine Minute gegen die Schwingungsrichtung des Polarisators gedreht sein kann. Hinter dem Druckrohr haben wir daher eine nur wenig geschwächte Hauptkomponente und eine Nebenkomponente, die aus zwei Teilen besteht. Beide Teile weisen dabei nur eine gering-

fügige Phasendifferenz gegeneinander auf. Das Verhältnis von Neben- zu Hauptkomponente — d. h. also die Elliptizität — ist hinter dem Druckrohr daher annähernd gleich der Summe der Amplituden der im ersten und zweiten Medium entstehenden Nebenkomponenten zu der Amplitude der einfallenden Strahlung.

Da wir nun in unserem Fall bei gekreuzten, um 45 Grad gegen die Feldrichtung gedrehten Nicholschen Prismen nach Szivessy[12]) mit unserer Messung praktisch die Elliptizität bestimmen, werden wir nach der obigen Abschätzung durch das Ansetzen der Formel (2) einen Fehler in unser Meßresultat bekommen, der noch weit unter 2% liegen wird.

Zweifellos sind die dabei gemachten Vernachlässigungen wenigstens zum Teil dieselben wie diejenigen, die bereits bei der Ableitung der Näherungsformel (1) gemacht wurden. Denn bei der Methode der variierbaren Halbschattenempfindlichkeit wird ja bekanntlich vorausgesetzt, daß sich die unter dem beliebigen Azimut h gegen die einfallende, linear polarisierte Strahlung orientierte Halbschattenplatte mit der Phasendifferenz η wie eine im Azimut $\frac{\pi}{4}$ befindliche Platte mit der Phasendifferenz:

$$\bar{\eta} = \eta \sin 2h \tag{4}$$

verhält. In dem einfachen Fall, daß sich die Endglasplatte an erster und die doppelbrechende Schicht an zweiter Stelle im Strahlengang befände, würde sich also die so definierte „wirksame Phasendifferenz“[13]) und die Phasendifferenz im Medium direkt addieren. Bei der umgekehrten Reihenfolge macht sich jedoch noch bemerkbar, daß die in die Endglasplatte einfallende Strahlung nicht linear, sondern schwach elliptisch polarisiert ist. Es muß deshalb nicht nur die Phasendifferenz der Endglasplatte klein sein, sondern es müssen auch bestimmte Bedingungen für die anderen noch im Strahlengang befindlichen Doppelbrechungen erfüllt sein. Das machte sich in der obigen Abschätzung dadurch bemerkbar, daß wir auch die Doppelbrechung des Mediums als klein voraussetzen mußten, was ja bei unseren Messungen mit genügender Genauigkeit erfüllt war.

Natürlich stellen diese Betrachtungen, die nur aus prinzipiellen Gründen angestellt wurden, nur eine ganz rohe Abschätzung

über die Größenordnung des Fehlers dar, und sie sind deshalb nicht dazu geeignet, weitergehende Schlüsse zu ziehen.

Die Sicherheit unseres Meßverfahrens wurde deshalb rein experimentell durch systematische Vorversuche geprüft. Bei diesen wurde ein und derselbe Effekt bei verschieden großen Doppelbrechungen der Endglasplatte gemessen, indem hinter der Endglasplatte durch eine drehbare Glimmerplatte noch verschieden große Zusatzdoppelbrechungen erzeugt wurden. Ebenso wurde die Größe des Kerreffektes selbst durch Anlegen verschieden hoher Spannungen variiert. Der Einfluß der zusätzlichen Doppelbrechungen lag bei unseren Verhältnissen innerhalb der Meßgenauigkeit. Wir glauben daher, daß der durch die apparative Anordnung bedingte Fehler wesentlich kleiner ist als derjenige, der sich bei Verwendung anderer Meßmethoden ergeben würde.

Besondere Beachtung wandten wir beim Aufbau unserer Apparatur noch der Filterfrage zu, da es sich zeigte, daß bei Verwendung von nicht ganz monochromatischen Lichtes erhebliche Unterschiede in den Meßergebnissen einzelner Beobachter bestehen können. Die Ursache dürfte darin liegen, daß bei Verwendung von nicht ganz monochromatischem Licht die beiden Gesichtshälften eines Halbschattenkompensators je nach dem verwandten Medium mehr oder weniger stark verschieden gefärbt sind. Diese manchmal kaum merkbaren Farbunterschiede, deren Ursache in der verschieden großen Dispersion der Doppelbrechungen des Mediums und des Glimmers zu suchen sind, können aber gerade im grünen Spektralgebiet zu systematischen Unterschieden zwischen einzelnen Beobachtern führen, da die Empfindlichkeit des menschlichen Auges im grünen Spektralbereich bekanntlich besonders stark von der Wellenlänge abhängt.

Bei unseren Absolutmessungen verwandten wir deshalb eine Quecksilberhochdrucklampe*) zusammen mit einem Spezialfilter der Firma Schott. Da die Lichtquelle kein kontinuierliches Spektrum, sondern ein Linienspektrum aussendet, ist es in diesem Fall durch das Spezialfilter möglich, eine einzelne Linie und damit einen sehr engen Spektralbereich auszusieben, und dabei eine Intensität zu erhalten, die ohne weiteres für Kerreffektmessungen ausreicht.

*) Geliefert von der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung (Osram).

II. Messungen an Stickstoff.

Als erste Substanz wurde Stickstoff untersucht, da sich die in der Literatur vorliegenden Angaben über Stickstoff außerordentlich stark widersprechen.

Messungen der Kerrkonstanten von Stickstoff sind bisher von Bruce[14]) und Breazeale[15]) bei einem Druck von 80 bis 100 Atmosphären und von Bizette[9]) bei einem Druck von 150 Atmosphären ausgeführt worden. Dabei unterscheiden sich die Werte der einzelnen Beobachter teilweise um den Faktor 2.

Zur genauen Bestimmung der Kerrkonstanten wurde zunächst die 25 Grad Isotherme von Stickstoff bis zu 415 Atmosphären untersucht, wobei die kritische Dichte etwa bei 313 atm überschritten wird. Um die gemessenen Werte mit der Langevin-Bornschen Theorie vergleichen zu können, wurden die verschiedenen Werte jeweils nach der Beziehung:

$$B_1 = B_0 \frac{(n_1^2+2)^2 n_0}{n_1 (n_0^2+2)} \frac{(\varepsilon_1+2^2)}{(\varepsilon_0+2)^2} \frac{d_1}{d_0}$$

auf 1 atm umgerechnet. Zu diesem Zweck wurden aus den von Michels[16]) angegebenen Werten der Dielektrizitätskonstanten die Größen:

$$f = \frac{(n^2+2)^2}{n} \left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2$$

für verschiedene Drucke bestimmt und daraus:

$$B_0 = B_1 \frac{d_0}{d_1} \frac{f_0}{f_1}$$

berechnet. Treten keine Abweichungen von der Theorie auf, so müßten sich die auf 1 Atmosphäre und 25 Grad C bezogenen Kerrkonstanten aus den verschiedenen Meßpunkten als gleich ergeben.

Wie die Tabelle I zeigt, ist das auch tatsächlich der Fall. Die in Spalte 4 eingetragenen B_0-Werte stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit überein, so daß also Abweichungen von der Langevin-Bornschen Theorie bis 415 Atmosphären bei 25 Grad C nicht festgestellt werden können. Das ist auch nicht erstaunlich, da wir uns weit oberhalb der kritischen Temperatur befinden, und daher der

Zustand des Gases noch keine Ähnlichkeit mit dem einer Flüssigkeit haben wird.

Die Bestimmung der Druckabhängigkeit der Kerrkonstanten konnte daher gleichzeitig dazu dienen, eine Kontrolle der Meßgenauigkeit durchzuführen.

Tabelle I.

Druckabhängigkeit der Kerrkonstanten von Stickstoff
($t = 25{,}1^\circ$ C; $\lambda = 546$ mμ).

Druck int. atm.	Dichte Mol/L	$B \cdot 10^{10}$	$B_0 \cdot 10^{12}$
111,6	4,52	2,94	2,59
147,7	5,88	3,89	2,60
166,0	6,55	4,37	2,61
224,0	8,50	5,89	2,64
245,0	9,13	6,31	2,61
312,9	10,93	7,85	2,66
387,3	12,71	9,04	2,58
415,3	13,26	9,71	2,63

Wie die Tabelle I zeigt, stimmen die bei den verschiedenen Drucken gemessenen B_0-Werte auf 4% überein. Dieser Fehler setzt sich zusammen aus

1. Justierungsfehlern und Fehlern in der Eichung von Kompensatorplatte und Hochspannungsvoltmeter,

2. aus Fehlern in der Einstellung und Ablesung des Kompensators, des Voltmeters, der Manometer und des Plattenabstandes des Kondensators.

Die Eichung der Kompensatorplatte geschah nach der bei Borchert[6]) angegebenen Methode. Zur Kontrolle wurde die Platte außerdem mit anderen ebenfalls geeichten Platten ausgemessen. Der Fehler wird dabei weit unter einem Prozent liegen. Das Hochspannungsvoltmeter war dagegen von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt mit einer Genauigkeit von ½% geeicht worden. Da die Spannung quadratisch bei der Berechnung der Kerrkonstanten auftritt, beträgt die Ungenauigkeit von B daher 1%. Schließlich kann ein Fehler dadurch hineinkommen, daß der eingebaute Polarisator nicht genau unter 45 Grad zu den Platten des Kondensators schwingt. Bezeichnen wir diesen Winkel mit h, so hängt die Doppel-

brechung von sinus $2h$ ab. Eine Verjustierung um einen Grad würde daher einen Fehler von 0,7 Promille mit sich bringen.

Der Plattenabstand des Kondensators lag bei den meisten Messungen bei 3,6 mm und wurde mit Meßkonussen bestimmt. Da man mit dem Meßkonus Unterschiede von $^1/_{100}$ mm noch ohne weiteres nachweisen kann, ist der Abstand auf $^1/_3$% genau zu bestimmen. Da nun der Kerreffekt proportional zum Quadrat der Feldstärke verläuft, bekommen wir dadurch eine Ungenauigkeit in B um 0,6%. Als weiteren wesentlichen Fehler haben wir schließlich die Fehleinstellungen am Kompensator zu berücksichtigen. Die kleinsten gemessenen Effekte erforderten immer noch eine Drehung um etwa 2—3 Kompensatorgrade. Da zur genauen Bestimmung der Halbschattenstellungen dann jeweils ein Mittelwert aus durchschnittlich 60 Einstellungen gebildet wurde, dürfte eine Genauigkeit von 1% ohne weiteres zu erreichen sein.

Die weiteren Fehlerquellen wollen wir ansetzen mit: Dichtebestimmung ½% Ungenauigkeit, Voraussetzung der Additivität der Doppelbrechungen und Benutzung von Näherungsformeln 2% und schließlich Temperatur- und Wellenlängenbestimmung mit 0,5%.

Einer Absolutmessung werden wir daher eine Genauigkeit von rund 7% zuschreiben. Die relative Genauigkeit bei Bestimmung der Dichteabhängigkeit wird dagegen erheblich größer sein, da die systematischen Fehler sämtliche Resultate in der gleichen Richtung beeinflussen werden. Wie Tabelle I zeigt, beträgt die relative Genauigkeit selbst bei den sehr kleinen Effekten des Stickstoffs rund 4%. — Diese Genauigkeit müßte mit wachsendem Effekt und damit mit steigendem Druck größer werden. Dem steht entgegen, daß die Doppelbrechung der Endglasplatte mit wachsendem Druck ebenfalls steigt und sich bei konstant eingestelltem Druck auch zeitlich ändert. Diese zeitlichen Nachwirkungen erstrecken sich — wie Vorversuche zeigten — über mehrere Stunden. Bestimmt man die Halbschattenazimute wie in I 4 angegeben durch jeweils zwei Halbschattenstellungen, so hat es demnach keinen Sinn, z. B. immer 10 Einstellungen desselben Wertes durchzuführen und dann aus den nacheinander durchgeführten Meßreihen mit und ohne Feld die zugehörigen Halbschattenstellungen zu ermitteln, da sich zwischen den einzelnen Meßreihen die Doppelbrechung der Endglasplatte unter Umständen erheblich geändert haben kann. Das Meßverfahren

mußte daher dahingehend geändert werden, daß immer zwei verschiedene Halbschattenstellungen mit und ohne Feld direkt hintereinander gemessen wurden, so daß zwischen den Einstellungen mit und ohne Feld nur eine sehr kleine Zeit liegt. Wiederholt man diese Einstellungen in der angegebenen Reihenfolge mehrmals, so bekommt man vier Meßreihen, die in Abhängigkeit von der Zeit einen vollkommen parallelen Verlauf zeigen. Dabei ergibt sich, daß sich die Doppelbrechung der Endglasplatte kontinuierlich mit der Zeit ändert. An sämtlichen vier Meßreihen kann man genau den zeitlichen Verlauf dieser Änderung verfolgen, und man kann aus diesen Kurven die durchschnittliche Änderung ersehen, die die Doppelbrechung der Endglasplatte während der Ermittlung von vier zueinandergehörigen Halbschattenstellungen erfahren hat. Diese Änderung ist bei dem angegebenen Meßverfahren wie gesagt verhältnismäßig klein, da die zueinander gehörigen Halbschattenstellungen direkt hintereinander bestimmt werden. Die Änderung ergibt sich dabei gleichzeitig aus allen vier Kurven, so daß die Mittelwerte der einzelnen Reihen entsprechend korrigiert werden können. Diese „Zeitkorrektur", die nur an Messungen bei sehr hohen Drucken durchgeführt werden muß, war bei unseren sämtlichen Messungen nicht größer als 2%. Zur Kontrolle sind auch Messungen bei hohen Drucken ausgeführt worden, bei denen durch stundenlange Einwirkung des Druckes die zeitlichen Nachwirkungen bereits verschwindend klein geworden waren. — Wegen dieser Einwirkungen ist jedoch zu erwarten, daß die größte Meßgenauigkeit je nach der Größe des Effektes zwischen 200 und 300 Atmosphären erreicht wird.

Aus den acht Werten von Tabelle I können wir nun einen Mittelwert bilden, der die Kerrkonstante des Stickstoffs bei einer Atmosphäre und 25 Grad C für eine Wellenlänge von 546 mμ angibt. Wir bekommen:

$$B = 2{,}6_2 \cdot 10^{-12} \pm 7\,\% \quad (1\ \text{atm.}\ 25^\circ\,\text{C}\ 546\ \text{m}\mu)$$

In der Literatur liegen bisher folgende Werte vor:

Bruce [14]) $B = 5{,}7 \cdot 10^{-12} \pm 3\,\%$ (34,6° C 4550 A.E.)
Breazeale [15]) $B = 4{,}64 \pm 0{,}1 \cdot 10^{-12}$ (0° C 6500 A.E.)
Bizette [9]) $B = 2{,}4 \cdot 10^{-12}$ (22° C 5780 A.E.)

Rechnet man den Wert von Bizette nach der Langevin-Bornschen Theorie zum Vergleich ebenfalls auf 25 Grad C und 5460 A.E. um, so erhält man:

Bizette: $B = 2{,}5_2 \cdot 10^{-12}$ (25° C 5460 A.E.)

Außer diesen Messungen sind noch Messungen von Guillien an flüssigem Stickstoff durchgeführt worden, auf die wir später eingehen werden.

III. Messungen an Kohlendioxyd.

Nachdem durch die ersten Messungen die Kerrkonstante des Stickstoffs genau festgelegt und die Meßgenauigkeit der Apparatur kontrolliert worden war, sollten die nächsten Messungen den Verlauf der Kerrkonstanten beim Übergang vom gasförmigen in den flüssigen Zustand zeigen.

Wie in der Einleitung gesagt wurde, ist die Kerrkonstante sehr empfindlich auf gegenseitige Einwirkungen der Moleküle aufeinander, und es wird sich daher eine Schwarmbildung wegen der Rotationsbehinderung und der Änderung des inneren Feldes in der Kerrkonstanten sofort bemerkbar machen. Das Ziel der Untersuchung war daher, die Kerrkonstante in Abhängigkeit von der Dichte also bei immer größer werdender Annäherung der Moleküle zu untersuchen. Die Einwirkungen der Moleküle aufeinander werden dabei schließlich so stark werden, daß sich der für eine Flüssigkeit charakteristische Zustand einstellt. Im Gegensatz dazu können wir den Verlauf der Kerrkonstanten nach der Langevin-Bornschen Theorie berechnen, die eine vollkommen ungeordnete Verteilung voraussetzt. Die Abweichungen von dieser „theoretischen Kurve" werden dann ein Maß für die molekularen Wechselwirkungen sein.

Für die Untersuchung geeignet werden die Gase sein, deren kritische Temperatur in der Nähe der Zimmertemperatur liegt, so daß Messungen oberhalb und unterhalb der kritischen Temperatur ausgeführt werden können. Unterhalb der kritischen Temperatur wird man dabei die Kerrkonstante bis in den flüssigen Zustand hinein verfolgen. Oberhalb der kritischen Temperatur findet da-

gegen keine Verflüssigung mehr statt. Man wird aber durch Anwendung geeigneter Drucke bis zu Dichten gelangen können, die rund doppelt so groß sind wie die kritische Dichte, die ja eine untere Grenze für die Dichte des flüssigen Zustandes darstellt.

Als erstes Gas wurde Kohlensäure untersucht, das in genügender Reinheit erhältlich ist, und dessen kritische Temperatur bei rund 34 Grad C liegt. Da sich nun die Kohlensäure beim Komprimieren bereits in dem Kompressionsgefäß K (vgl. Fig. 1) verflüssigen würde, mußte um das Gefäß ein Wassermantel gelegt werden, durch den dauernd Wasser von 40 Grad gepumpt wurde.

Die Messungen bei 25 Grad C sind in Tabelle II zusammengefaßt:

Tabelle II.

Druckabhängigkeit der Kerrkonstanten von Kohlensäure
($t = 25{,}1^0$ C; $\lambda = 546$ mμ).

Druck int. atm.	Dichte g/cm³	$B_{beob.} \cdot 10^{10}$	$B_{ber.} \cdot 10^{10}$
36,7	0,085	11,20	11,4
49,3	0,13	18,12	17,8
63,4	0,24	34,4	34,6
$69{,}5_4$	0,74	122,3	136,3
88,2	0,80	130,5	152,6
176,0	0,90	142,2	178,7
238,3	0,94	147,4	190,3
397,9	$1{,}00_6$	159,3	209,5

Die Dichten sind nach Werten von A und C Michels[17]) angegeben. Rechnet man nun — ähnlich wie bei Stickstoff — die gemessenen Werte nach der Langevin-Bornschen Theorie auf Normalbedingungen um, so geben die Meßpunkte unterhalb der kritischen Dichte alle innerhalb der Meßgenauigkeit dieselben Werte. Als Mittel daraus ergibt sich als Kerrkonstante der Kohlensäure bei Normalbedingungen:

$$B = 0{,}23_5 \cdot 10^{-10} \pm 7\,\%_0 \quad (1 \text{ atm. } 25^0 \text{ C } 546 \text{ m}\mu)$$

Dieser Wert weicht um 4,5‰ von Szivessys Wert ab.

Unter Zugrundelegung dieses Wertes wurde dann der theoretische Verlauf der Kerrkonstanten bei 25 und 40 Grad C berechnet. Es wurden dabei die von Michels [18]) gemessenen Werte der Dielektrizitätskonstanten und die ebenfalls von ihm [19]) gemessenen Brechungsindizes verwandt. Wie die Tabelle II zeigt, sind die Abweichungen von der Theorie noch kurz nach der Verflüssigung verhältnismäßig gering, steigen dann aber mit weiterer Druckerhöhung.

Zum Vergleich dazu sind die bei 40 Grad gemessenen und berechneten Werte in Tabelle III zusammengestellt:

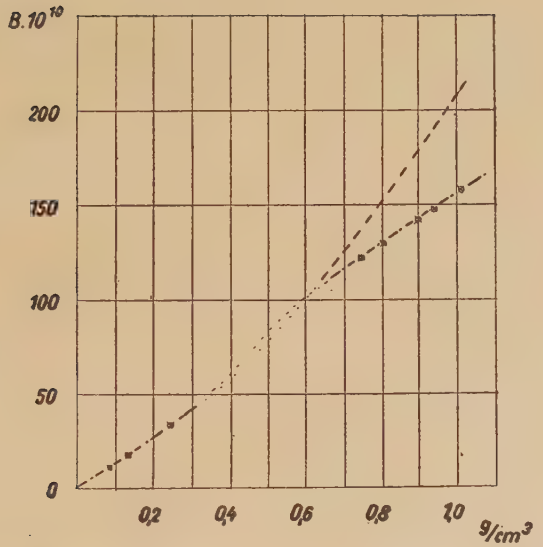
Tabelle III.

Druckabhängigkeit der Kerrkonstanten von Kohlensäure
($t = 40^0$ C; $\lambda = 546$ mμ).

Druck int. atm.	Dichte g/cm³	$B_{beob.} \cdot 10^{10}$,	$B_{ber.} \cdot 10^{10}$
37,5	0,078	9,54	9,94
51,3	0,120	15,78	15,58
74,3	0,234	31,42	31,95
84,8	0,38	58,86	55,73
94,0	0,58	87,6	94,09
109,9	0,69	105,1	118,2
142,2	0,77	119,6	137,0
186,7	0,83	129,0	151,8
300,1	0,91	138,6	172,7

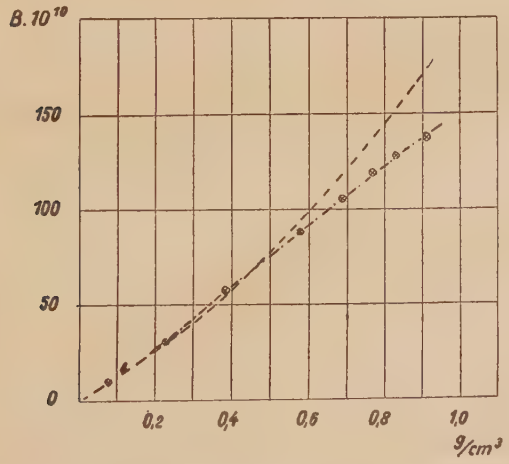
Die Tabellen II und III zeigen deutlich, daß die Abweichungen durch die hohen Dichten bedingt sind und sich daher in Abhängigkeit von der Dichte leichter darstellen lassen als in Abhängigkeit vom Druck.

Stellen wir uns die gemessenen Werte und die berechneten Kurven graphisch dar, so kommen wir zu einem außerordentlich interessanten Resultat. Wie die Figuren 4 und 5 zeigen, liegen die gemessenen Werte bis zur kritischen Dichte, die bei 0,4 liegt, auf der berechneten Kurve. Oberhalb der kritischen Dichte weist die theoretische Kurve dann eine starke Krümmung auf, die durch den Einfluß der Dielektrizitätskonstanten und des Brechungsindex zustande kommt. Im Gegensatz dazu liegen die gemessenen Werte oberhalb der kritischen Dichte nahezu auf einer Geraden. Die ex-



Dichteabhängigkeit der Kerrkonstante von Kohlensäure ($t = 25{,}1^0$ C).

Fig. 4.



Dichteabhängigkeit der Kerrkonstante von Kohlensäure ($t = 40^0$ C).

Fig. 5.

perimentell gefundene Kurve verläuft also so, als ob bei hohen Dichten der Einfluß der Dielektrizitätskonstante verschwindet.

Wie die Figuren zeigen, betragen die Abweichungen zwischen den theoretischen und den gemessenen Werten bis zu 32%.

Auch die Temperaturabhängigkeit der Kerrkonstanten von flüssiger Kohlensäure bei Sättigungsdruck läßt sich unter Vernachlässigung des Faktors des inneren Feldes besser darstellen als durch die Langevin-Bornsche Theorie. — Zur Prüfung benutzen wir die von L. Borchert[8]) gemessenen Werte der Kerrkonstante, die in Spalte 4 der Tabelle IV angegeben sind. Davor — in Spalte 3 — stehen die nach der Langevin-Bornschen Theorie berechneten Werte. Bei der Berechnung sind dabei die theoretischen und experimentellen Werte bei 263,5 Grad willkürlich gleichgesetzt worden.

Tabelle IV.

Temperaturabhängigkeit der Kerrkonstanten von flüssiger Kohlensäure bei Sättigungsdruck.

T abs.	Dichte g/cm³	Lang.-Born. $B \cdot 10^{10}$	Gemessen $B \cdot 10^{10}$	Berechnet $B \cdot 10^{10}$
263,5	0,98	195,5	195,5	195,5
273,2	0,93	177,6	178,5	179,0
280,3	0,88	157,8	171	165,2
284,8	0,84	145,5	160	155,0
293,9	0,76	123,5	140	136,0
298,1	0,70	107,9	125	123,5
302,9	0,60	87,5	105	104,2

Wie die Tabelle zeigt, weichen die experimentellen Werte erheblich von dem nach der Theorie erwarteten Verlauf ab. Setzen wir das innere Feld bei den vorliegenden hohen Dichten dagegen als konstant an, so müßten wir eine Gesetzmäßigkeit entsprechend $BT/d = C$ erwarten. Die hiernach errechneten Werte stimmen tatsächlich innerhalb der Meßgenauigkeit mit den gemessenen überein. Sie sind in Spalte 5 eingetragen.

IV. Messungen an Äthylen.

Als weiteres Gas wurde Äthylen untersucht. Auch hier konnten Dichten erreicht werden, die über doppelt so groß sind als die kritische Dichte.

Die Messungen wurden bei 20 und 40 Grad C durchgeführt. Das Gas war von der I.G. Farbenindustrie geliefert worden und enthielt laut Analyse: 96,8% Äthylen, 1,8% Äthan, 0,9% Stickstoff, 0,3% Sauerstoff, 0,1% Acethylen sowie Spuren von CO und CO_2. Die Messungen wurden außerdem mit einem noch besonders gereinigtem Äthylen *) kontrolliert, das ebenfalls dieselben Werte ergab.

Die Messungen bei 20 Grad C sind in Tabelle V zusammengefaßt, wobei die Dichten dem Tabellenwerk von Landolt-Börnstein entnommen sind.

Tabelle V.

Druckabhängigkeit der Kerrkonstanten von Äthylen
($t = 20^0$ C; $\lambda = 546$ mμ).

Druck int. atm.	Dichte g/cm³	$B_{beob.} \cdot 10^{10}$	$B_{ber.} \cdot 10^{10}$
35,0	$0{,}05_4$	9,17	9,35
52,5	$0{,}11_3$	20,5	20,7
78,9	$0{,}31_4$	63,1	72,1
100,0	0,35	69,8	83,9
251,1	0,43	82,7	113,7
308,2	0,45	84,8	121,8
437,6	0,47	88,2	129,3

Auch hier geben die unterhalb der kritischen Dichte gemessenen Werte nach der Langevin-Bornschen Theorie auf Normalbedingungen umgerechnet innerhalb der Meßgenauigkeit dieselben Werte. Als Mittel ergibt sich daraus als Kerrkonstante des Äthylens:

$$B = 0{,}19_6 \cdot 10^{-10} \pm 7\,\%_0 \quad (1 \text{ atm.};\ 20^0 \text{ C};\ \lambda = 546 \text{ m}\mu)$$

Dieser Wert steht in angenäherter Übereinstimmung mit dem von Breazeale aus Messungen bis 100 Atmosphären bestimmten Wert. Breazeale[20]) findet als Kerrkonstante bei $t = 0^0$ C und 6550 A.E.: $B = 0{,}16_3 \cdot 10^{-10}$. Rechnet man den Wert auf unsere Bedingungen um, so bekommt man: $B = 0{,}18_2 \cdot 10^{-10}$.

*) Auch diese Substanz war uns freundlicherweise von der I. G. Farbenindustrie zur Verfügung gestellt worden.

Da nun die Dielektrizitätskonstante und der Brechungsindex von Äthylen bei höheren Drucken unseres Wissens nach noch nicht gemessen sind, wurden bei Berechnung der theoretischen Kurven die Konstanz der Clausius-Mosottischen Funktion angenommen. Unter dieser Voraussetzung erhalten wir bei 40 Grad C folgende Werte:

Tabelle VI.

Druckabhängigkeit der Kerrkonstanten von Äthylen
($t = 40°$ C; $\lambda = 546$ mμ).

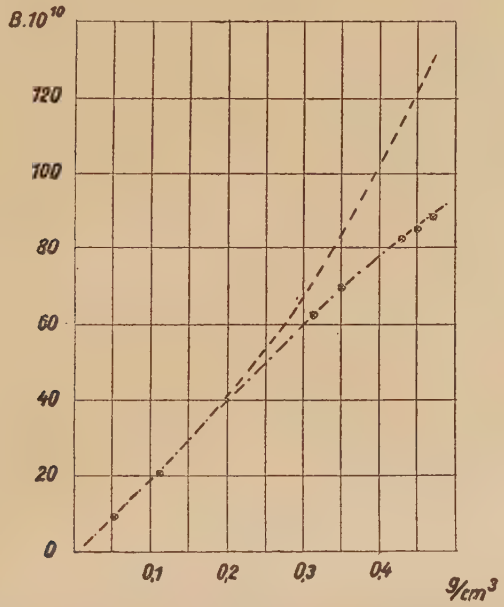
Druck int. atm.	Dichte g/cm³	$B_{beob.} \cdot 10^{10}$	$B_{ber.} \cdot 10^{10}$
54,1	$0{,}08_9$	15,5	14,9
76,2	$0{,}17_1$	31,7	31,1
97,8	0,26	52,6	52,6
195,3	0,37	70,6	86,0
301,5	0,42	75,1	102,1

Größere Abweichungen treten auch hier erst oberhalb der kritischen Dichte auf, die bei etwa 0,21 liegt. Weiterhin ist der experimentell gefundene Verlauf ebenfalls wie bei Kohlensäure äußerst stetig, so daß wir also nicht auf eine plötzlich einsetzende Schwarmbildung bei höheren Dichten schließen können.

Die Kurven bei 20 und 40 Grad C zeigen einen ganz analogen Verlauf, so daß hier nur die 20 Grad-Isotherme gebracht zu werden braucht. Trotzdem wir bis zu dem doppelten Wert der kritischen Dichte gekommen sind, liegen die experimentell gefundenen Punkte fast auf einer Geraden. Wie im Fall der Kohlensäure scheint also bei höheren Dichten der Einfluß der Dielektrizitätskonstanten zu verschwinden.

Die Abweichungen von der Theorie lassen sich als Funktion der Dichte wieder leichter darstellen als in Abhängigkeit vom Druck. So finden wir z. B. auf der 20 Grad-Isotherme bei 251 atm und der Dichte 0,43 eine Abweichung von 37% gegenüber der Theorie. Auf der 40 Grad-Isotherme liegt der entsprechende Punkt bei rund 301 Atmosphären. Hier beträgt die Dichte wieder 0,42 und die Abweichung von der Theorie etwa 36%. Das Entsprechende gilt für den Meßpunkt bei der Dichte 0,37. Die Abweichungen oberhalb der

kritischen Temperatur scheinen also im wesentlichen durch die Dichte gegeben zu sein. Nur direkt in der Nähe der kritischen



Dichteabhängigkeit der Kerrkonstante von Äthylen ($t = 20^0$ C).
Fig. 6.

Dichte, wo die Messungen wegen leicht auftretender Dichteschwankungen von Natur aus schon schwieriger sind, scheint ein stärkerer Einfluß der Temperatur vorhanden zu sein.

V. Methan und Argon.

Schließlich wurden noch einige Messungen durchgeführt, um Aussagen über die Struktur des Moleküls und seine Eigenschaften unter dem Einfluß hoher Drucke und großer elektrischer Felder zu bekommen.

Wie bereits erwähnt, deuten Messungen der Molekularpolarisation von Gasen unter Druck darauf hin, daß unter extrem hohen

Drucken das Molekül unter dem Einfluß des Feldes der eng angelagerten Nachbarmoleküle deformiert werden könnte (vgl. hierzu C. Michels: Nature 138, 1936, 509 und Physica IV, 1937, 981). Wenn auch der endgültige Nachweis einer derartigen Moleküldeformation, die sich im Beispiel der Kohlensäure erst bei Drucken von einigen tausend Atmosphären in der Dielektrizitätskonstanten stärker bemerkbar machen würde, noch aussteht, so könnte doch durch einen derartigen Effekt manche Besonderheit beim Übergang vom gasförmigen in den flüssigen Zustand geklärt werden.

Besondere Verhältnisse scheinen beim Methan vorzuliegen. — Trotzdem man nach den Untersuchungen der Ramanspektren eine kugelsymmetrische Gestalt annehmen muß (vgl. Stuart: Molekülstruktur, 1934, S. 192), wurde von Parthasarathy [21]) ein endlicher Depolarisationsgrad gefunden. Im Gegensatz dazu zeigten spätere Untersuchungen von Volkmann [22]) mit einer besonders reinen Substanz, daß der Depolarisationsgrad bei 1 Atmosphäre null ist. — Dagegen findet Volkmann bei höheren Drucken einen geringen Effekt, dessen Herkunft er nicht weiter untersucht. Er erklärt lediglich, daß der Effekt eventuell durch eine Änderung in der Doppelbrechung der Endglasplatte vorgetäuscht sein könnte. — Die dabei angewendeten Drucke sind jedoch viel zu klein, um auf eine Moleküldeformation zu schließen.

Im Einklang mit den Depolarisationsmessungen von Parthasarathy und demnach im Gegensatz zu den Erwartungen der bisherigen Theorie findet Breazeale an Methan eine endliche Kerrkonstante. Diese ist nach seinen Messungen sogar größer als die von Stickstoff, doch findet man dabei keinerlei Angaben über die Reinheit der Substanz.

Da der Kerreffekt auf Verunreinigungen äußerst empfindlich ist, so schien nach den vorliegenden Resultaten immer noch die Möglichkeit offen, daß der Kerreffekt ebenso vorgetäuscht sei wie der Depolarisationsgrad, daß also entsprechend den theoretischen Erwartungen kein Depolarisationsgrad und Kerreffekt vorhanden wären.

Es wurden deshalb Kerreffektmessungen an besonders reinem Methan vorgenommen, und zwar wurden zur Kontrolle zwei verschiedene Sorten getrennter Herkunft untersucht. Als Beispiel geben wir die Analyse von einer der beiden Substanzen wieder:

97,45% Methan, 0,85% Stickstoff, 0,75% Wasserstoff, 0,50% Äthan sowie etwas Sauerstoff und Kohlenmonoxyd. — Das Gas war nach dem Verfahren der fraktionierten Desorption hergestellt worden und wurde uns freundlicherweise vom Technologischen Institut (Universität Berlin) zur Verfügung gestellt.

Die zweite Sorte enthielt 96,5% Methan. Unter den Beimengungen war Stickstoff etwas stärker und dafür Wasserstoff schwächer als in der ersten Sorte vertreten. Die Substanz war von der Firma Fritz Hamm, Düsseldorf, ebenfalls unter Angabe einer genauen Gasanalyse geliefert worden.

Die Untersuchung beider Sorten gab gut übereinstimmende Resultate, nach denen die Existenz einer endlichen Kerrkonstanten einwandfrei erwiesen ist. — Weiterhin wurde die Dichteabhängigkeit der Kerrkonstante des Methans bei 25 Grad C und $\lambda = 546\,\mathrm{m}\,\mu$ unter Verwendung beider Substanzen bis zu 419 atm untersucht. Es ergab sich:

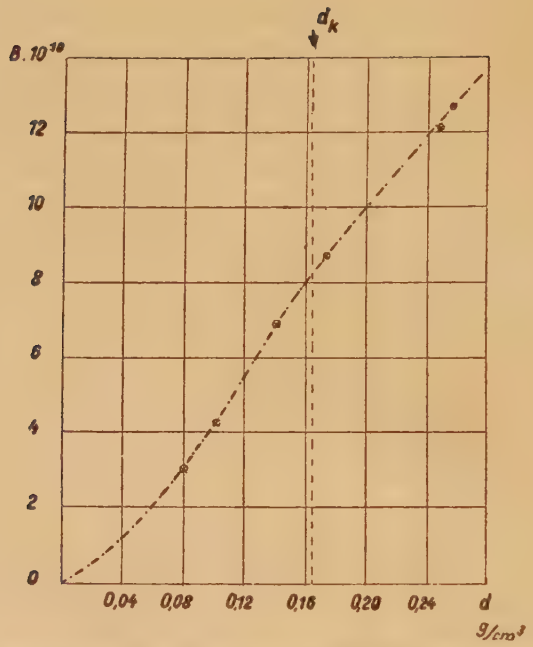
Tabelle VII.

Druckabhängigkeit der Kerrkonstante von Methan

($t = 25°$ C).

Druck int. atm.	Dichte g/cm³	$B \cdot 10^{10}$
103,6	0,08	3,05
129,5	$0,10_3$	$4,3_0$
178,6	$0,14_4$	6,95
216,8	$0,17_3$	8,74
399,1	$0,24_9$	$12,1_4$
419,7	$0,25_7$	$12,6_9$

Rechnet man die Werte auf Normalbedingungen um, so erhält man innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen aus allen Meßpunkten dieselbe Normalkonstante B_0. Ihr Wert nimmt bei höheren Drucken wieder etwas ab, da wir uns von rund 200 Atmosphären ab bereits oberhalb der kritischen Dichte befinden, und sich so die Abweichungen vom idealen Gaszustand — entsprechend unseren früheren Ergebnissen — bereits bemerkbar machen. — Die Kurve der Kerrkonstante als Funktion der Dichte verläuft auch dementsprechend wie bei den früheren Fällen bis zur kritischen Dichte mit einer leichten Krümmung, während oberhalb der kritischen Dichte die Werte nahezu auf einer Geraden liegen.



Dichteabhängigkeit der Kerrkonstante von Methan ($t = 25°$ C).

Fig. 7.

Im Gegensatz zu diesem experimentell gefundenen Verlauf müßte bei einer Moleküldeformation der Effekt im niedrigen Druckbereich verschwindend klein sein, und erst bei höheren Drucken wenn die Annäherung der Moleküle genügend weit fortgeschritten ist — müßte sich ein mit der Dichte schnell anwachsender Effekt zeigen. Trotzdem der Kerreffekt wesentlich empfindlicher als die Dielektrizitätskonstante auf eine Moleküldeformation reagieren würde, ist deshalb nicht anzunehmen, daß der Effekt durch eine Druckeinwirkung auf das Molekül zustande kommt.

Nach dem überraschenden Ergebnis an Methan wurde als zweites Beispiel noch Argon untersucht, dessen kugelsymmetrische Gestalt ja ebenfalls als gesichert anzusehen ist. Die Untersuchungen hatten dabei vor allem den Zweck, auch hier die Frage nach der Existenz eines Effektes zu klären und eventuell eine besondere Einwirkung des Druckes festzustellen.

Das vorliegende Argon war ebenfalls eine äußerst reine Substanz, die laut Analyse lediglich 0,007% Stickstoff enthielt*). Die Messungen ergaben auch hier einwandfrei einen endlichen Kerreffekt, der jedoch wesentlich kleiner als bei Methan ist. Da sich die extrem niedrige Durchschlagsspannung von Argon ungünstig bemerkbar machte, wurden Messungen nur bei 350 Atmosphären ausgeführt. Rechnet man — da Dichtemessungen bis zu diesem Druck noch nicht durchgeführt sind — den Wert durch Extrapolation einer Zustandsgleichung von Tanner auf 1 Atmosphäre um, so bekommt man bei 25 Grad C etwa $B = 0{,}7 \cdot 10^{-12}$. — Der Effekt ist also nur etwa ein Viertel so groß wie der Effekt von Methan. Er ist deshalb wegen seiner Kleinheit und wegen des Fehlens von Dichtewerten zur Untersuchung ganzer Isothermen nicht geeignet. Ob dieser Effekt auf eine Druckeinwirkung auf das Molekül selbst zurückzuführen ist, läßt sich mit Sicherheit noch nicht entscheiden, da sich bei niedrigen Drucken wegen der geringen Durchschlagsspannung keine genügend großen Feldstärken erzeugen lassen. — Auch geben die unter sich übereinstimmenden Messungen des Depolarisationsgrades von Cabannes und Parthasarathy [23]) entsprechend der Beziehung von Gans auf den Kerreffekt umgerechnet bereits im drucklosen Zustand eine auf Normalbedingungen bezogene Kerrkonstante der Größe $B \sim 0{,}6_5 \cdot 10^{-12}$. (D. h. innerhalb der Meßfehler den oben errechneten Wert.) Nach den Messungen von Parthasarathy und Cabannes wäre also ein entsprechender Effekt bereits unter Normalbedingungen, d. h. ohne eine Druckeinwirkung oder Moleküldeformation zu erwarten.

Allerdings möchten wir hier noch auf einen Umstand hinweisen. Die äußerst niedrige Durchschlagsspannung von Argon, die sich bei unseren Messungen so störend bemerkbar machte (bei 250 Atmosphären hatte man bei 60 KV/cm noch Durchschläge), ist nach Literaturangaben z. T. bedingt durch die äußerste Reinheit der Substanz [24]). Bei Edelgasen verlaufen nämlich die Zusammenstöße freier Elektronen mit Atomen nicht mehr unelastisch, d. h. ein Elektron verliert bei einem Zusammenstoß mit einem Atom nicht mehr seine gesamte Energie. Das Elektron braucht danach das

*) Die Substanz wurde uns freundlicherweise von der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung zur Verfügung gestellt.

Ionisierungspotential nicht auf einer einzigen freien Weglänge zu erwerben, sondern kann durch „Akkumulation der Energie“ auf vielen freien Weglängen bis zum Ionisierungspotential beschleunigt werden. Bei Vorhandensein von Fremdatomen würde die Energie dagegen durch die dazwischenliegenden unelastischen Stöße mit Fremdatomen aufgebraucht werden.

Hierdurch erklärt sich zunächst die selbst bei hohen Drucken beobachtete niedrige Durchschlagsspannung, denn eine Stoßionisation ist danach möglich, sobald nur die angelegte Spannung das Ionisierungspotential überschreitet. Da weiterhin Zusammenstöße auch unter jedem beliebigen kleineren Potential erfolgen werden, muß man mit der Möglichkeit rechnen, daß eine Reihe von Atomen auf diese Weise in angeregte Zustände versetzt werden. Die Zahl der angeregten Atome kann dabei verhältnismäßig groß sein, da die Elektronen dabei ihre Energie verlieren und nur ein verschwindend kleiner Bruchteil weiter bis zum Ionisierungspotential gelangen wird.

Das gleichzeitige Vorhandensein von angeregten und unangeregten Atomen kann aber — wie bereits Parthasarathy [25]) in einer Arbeit hervorhebt — zur Erklärung des Effektes dienen. Er nimmt dazu an, daß die angeregten Atome optisch anisotrop sind. — Außerdem kommt hinzu, daß Ryde [26]) in seiner Arbeit in direkter Nachbarschaft der von uns zur Messung benutzten grünen Quecksilberlinie Argonlinien auffindet, die einen quadratischen Starkeffekt zeigen, so daß also bereits nach der Voigtschen Theorie (entsprechend den Versuchen von Kopfermann und Ladenburg [27]) an der NaD_2-Linie) ein endlicher — wenn auch in seiner Größe schwer abschätzbarer — Effekt zu erwarten ist.

VI. Auswertung.

Stellen wir uns die Ergebnisse der vorigen Abschnitte noch einmal zusammen, so kommen wir zu folgenden Aussagen über die Struktur einer Flüssigkeit:

1. Nach den Messungen von CO_2 ist der Übergang vom gasförmigen in den flüssigen Zustand stetig. Die Abweichungen von der Theorie sind kurz nach der Verflüssigung noch verhältnismäßig gering, steigen dann aber mit wachsendem Druck.

2. Die Kurven unterhalb und oberhalb der kritischen Temperatur zeigen im wesentlichen denselben charakteristischen Verlauf, woraus auch wieder zu schließen ist, daß bei der Verflüssigung keine plötzliche Änderung in der Ordnung der Moleküle eintritt.

3. Bei den untersuchten Gasen verlaufen die experimentell gefundenen Kurven fast geradlinig, so daß der Schluß naheliegt, daß bei einigen Substanzen bei höheren Dichten das innere Feld nicht mehr entsprechend dem Lorentzschen Feldansatz steigt. Bestätigt wird dies durch das Auftreten eines $BT/d = \text{C}$-Gesetzes an Flüssigkeiten wie es Guillien [28]) an flüssigem Sauerstoff und Stickstoff sowie an Äthylen gefunden hat. Weiter lassen sich die von Borchert an flüssiger Kohlensäure bei Sättigungsdruck gemessene Temperaturabhängigkeit sowie die von Grodde an Dekalin und Mesitylen beobachteten Werte besser durch ein $BT/d = \text{C}$-Gesetz wiedergeben als durch die Langevin-Bornsche Theorie.

Setzt man auf Grund dieser Ergebnisse den Faktor des inneren Feldes $\frac{\varepsilon + 2}{3}$ von der kritischen Dichte ab als konstant voraus, so bekommt man rechnerisch bei Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure, Äthylen sowie unter Ansetzen einer verschwindend kleinen Temperaturabhängigkeit (entsprechend den Messungen von Guillien) auch bei Methan aus dem Gaswert den in der Flüssigkeit experimentell gefundenen Wert. Im Gegensatz dazu sind die nach der Langevin-Bornschen Theorie berechneten Werte um Faktoren zwischen 1,4 und 5 zu groß.

Nun zeigt aber die Molekularpolarisation von CO_2 nach Michels selbst bei 1000 Atmosphären nur 1% Abweichung von der Clausius-Mosottischen Beziehung. Das läßt nach dem in der Einleitung Gesagten darauf schließen, daß nicht das innere Feld selbst, sondern dessen Anisotropie die Abweichung gegenüber dem Gaszustand bedingt. Nun kann aber durch das alleinige Auftreten einer Anisotropie des inneren Feldes nach der Arbeit von Peterlin und Stuart [6]) die Kerrkonstante nur vergrößert werden. Wir müssen deshalb daraus schließen, daß bei den erreichten Dichten zumindest noch eine stärkere Rotationsbehinderung auftreten muß. — Da das gleichzeitige Vorhandensein beider Einflüsse auch in der Molekularpolarisation bemerkbar sein würde, müßte man dabei die Abweichungen

im wesentlichen der Rotationsbehinderung zuschreiben. Durch ihr Auftreten müßte dann merkwürdigerweise die — durch das Anwachsen des inneren Feldes mit der Dichte — bedingte Vergrößerung des Kerreffektes gerade kompensiert werden.

4. Nach den Messungen an Äthylen scheinen die Abweichungen im wesentlichen durch die Dichte gegeben zu sein, wie es ja auch theoretisch zu erwarten ist. Im flüssigen Zustand sind jedoch bei sehr hohen Dichten die Abweichungen größer als im Gaszustand derselben Dichte.

5. Bei Methan und Argon dürfte bei kugelsymmetrischer Gestalt der Moleküle kein Kerreffekt auftreten. Im Gegensatz dazu wurde bei beiden Substanzen die Existenz eines Effektes nachgewiesen.

Bei Methan wurde außerdem die Dichteabhängigkeit der Kerrkonstanten bis zu 419 Atmosphären aufgenommen, wobei sich ein ganz analoger Verlauf wie bei den früher untersuchten Gasen Kohlendioxyd und Äthylen zeigte. Da die auf Normalbedingungen umgerechneten Werte der Kerrkonstanten keine anormalen Änderungen mit dem Druck zeigen, ist es äußerst unwahrscheinlich, daß der Effekt durch eine Moleküldeformation [29]) zustande kommt.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Argon, wo wegen äußerst geringer Durchschlagsspannung der Substanz statt der Dichteabhängigkeit nur die Kerrkonstante bei 350 Atmosphären bestimmt werden konnte. Sie ist wesentlich kleiner als bei Methan und liegt in derselben Größenordnung wie der Wert, der nach den Depolarisationsgradmessungen von Cabannes und Parthasarathy erwartet werden müßte. — Die niedrige Durchschlagsspannung wird im allgemeinen so erklärt, daß bei Edelgasen die Zusammenstöße zwischen freien Elektronen und Atomen nicht mehr unelastisch verlaufen, und daß das Elektron auf diese Weise die Ionisierungsspannung durch „Akkumulation der Energie" auf vielen freien Weglängen erwerben kann. Sollten dabei auch angeregte Atome in genügender Zahl entstehen, so könnte das eventuell zur Erklärung des Effektes dienen. Abgesehen davon ist zu bemerken, daß Ryde in einer Arbeit in direkter Nachbarschaft der von uns benutzten grünen Quecksilberlinie Argonlinien findet, an denen er einen quadratischen Starkeffekt nachweisen konnte.

Zusammenfassung.

Um Untersuchungen über die Struktur der Flüssigkeiten durchzuführen, wurde eine Hochdruckapparatur konstruiert, mit der zum ersten Male Kerreffektmessungen bis zu 430 Atmosphären ausgeführt wurden.

Die ersten Messungen über die Druckabhängigkeit der Kerrkonstanten von Stickstoff dienen dazu, die in der Literatur sehr verschieden angegebene Konstante von Stickstoff neu zu bestimmen und die Meßgenauigkeit der Apparatur zu überprüfen.

Weitere Messungen von Kohlendioxyd im Übergangsgebiet gasförmig-flüssig zeigen, daß der Übergang vom gasförmigen in den flüssigen Zustand stetig erfolgt, und daß die Kurven oberhalb und unterhalb der kritischen Temperatur im wesentlichen denselben charakteristischen Verlauf zeigen. Bei Kohlensäure und bei Äthylen liegen — im Gegensatz zur Langevin-Bornschen Orientierungstheorie — die gemessenen Werte bis zu sehr hohen Dichten fast auf einer Geraden. Abweichungen von der Theorie treten dabei regelmäßig erst von der kritischen Dichte ab in Erscheinung und sind offenbar im wesentlichen auch durch die Dichte bedingt. Die Abweichungen sind auf eine bei höheren Dichten auftretende Schwarmbildung der Moleküle zurückzuführen, die sich in dem Auftreten einer Anisotropie des inneren Feldes und in einer Rotationsbehinderung der Moleküle bemerkbar macht.

Messungen an den kugelsymmetrischen Molekülen Methan und Argon ergeben ebenfalls einen Effekt. Die Dichteabhängigkeit der Kerrkonstanten von Methan verläuft dabei analog wie bei Kohlendioxyd und Äthylen, so daß nicht auf eine Moleküldeformation geschlossen werden kann. — Bei Argon weist die niedrige Durchschlagsspannung darauf hin, daß Zusammenstöße zwischen Elektronen und Atome nicht mehr unelastisch verlaufen. Man muß deshalb mit der Möglichkeit rechnen, daß angeregte Atome in verhältnismäßig großer Zahl vorhanden sind und daß durch sie der sehr kleine Effekt von Argon verursacht sein kann.

Hiermit möchte ich Herrn Prof. Dr. H. A. Stuart, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung ich die obige Arbeit ausführte, meinen herzlichsten Dank für seine stetige Hilfsbereitschaft aussprechen.

Ferner danke ich Herrn Prof. Dr. Chr. Gerthsen, der mir nach Übernahme des Institutes die Weiterführung der Arbeit im Institut gestattete, und Herrn Prof. Dr. W. Orthmann für das Interesse, das sie der Arbeit entgegenbrachten.

Schließlich gilt mein Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die die notwendigen Mittel zur Durchführung der Untersuchungen zur Verfügung stellte.

Literatur.

[1]) Debye, Menke: Phys. Z. 31, 1930, 797.
Ergebn. d. techn. Röntgenkde 2, 1931, 1.
[2]) Stewart: Rev. mod. phys. 2, 1930, 116.
Frank: Phys. Zs. 39, 1938, 530.
[3]) Zusammenfassende Beschreibung in Z. f. Elektrochemie 45, 1939, 126 ff.
[4]) Stuart: Z. f. Phys. 83, 1933, 444; 461.
[5]) Grodde: Phys. Zs. 39, 1938, 772.
[6]) Peterlin, Stuart: Zs. f. Phys. 113, 1939, 663.
[7]) Beams, Stevenson: Phys. Rev. 38, 1931, 133.
[8]) Borchert: Phys. Zs. 39, 1938, 156.
[9]) Bizette: C. R. 202, 1936, 304.
[10]) Bridgman: The physics of high pressure, 1931.
[11]) Szivessy: Zs. f. Instr. 57, 1937, 49.
[12]) Szivessy: Zs. f. Phys. 54, 1929, 594.
[13]) Szivessy: Zs. f. Instr. 57, 1937, 98.
Hdbuch der Physik, Geiger, Scheel, XIX, 1928, 948.
[14]) Bruce: Phys. Rev. 44, 1935, 682.
[15]) Breazeale: Phys. Rev. 47, 1935, 789.
Phys. Rev. 48, 1935, 237.
[16]) Michels, Jaspers, Sanders: Physica 1, 1934, 627.
[17]) A. und C. Michels: Proc. R. Soc. 153, 1935, 214.
[18]) Michels: Phil. Trans. A 231, 1933, 409.
C. Michels, Veraart: Diss. Amsterdam 1937.
[19]) Michels, Hamers: Physica 4, 1937, 1000.
[20]) Breazeale: Phys. Rev. 49, 1936, 625.
[21]) Parthasarathy: Ind. J. Phys. 7, 1932, 139.
Ananthakrishnan: Proc. Ind. Ac. Soc. 2, 1935, 153.
[22]) Volkmann: Annalen 24, 1935, 457.
[23]) Cabannes, Garnier: J. de phys. 4, 1923, 429.
Parthasarathy: Ind. J. phys. 7, 1932, 132.
[24]) Eucken, Wolf: Hdbuch u. Jahrbuch der chem. Phys. 6, 1933, 20.
Hdbuch d. Physik, Geiger, Scheel, XIV, 1927, 381.
[25]) Parthasarathy: Ind. J. VII, 1932, 243.
[26]) Nils, Ryde: Zs. f. Phys. 77, 1932, 515.
[27]) Ladenburg, Kopferman: Annalen 78, 1925, 660.
[28]) Guillien, R.: Diss. Paris 1937.
Ann. d. phys. 8, 1937, 555.
[29]) Vgl. hierzu Michels, A.: Nature 138, 1936, 509.
Michels, De Boer Bijl: Physica 4, 1937, 981.
Schmidt, R.: Phys. Zs. 39, 1938, 574.

Lebenslauf.

Ich, Eduard Kuß, wurde am 22. Mai 1914 in Berlin als Sohn des Fabrikanten Eduard Kuß geboren. Ich besuchte zunächst das Andreas-Realgymnasium und später das Paulsen-Realgymnasium in Berlin-Steglitz, wo ich im Frühjahr 1933 die Reifeprüfung ablegte. Ich studierte darauf ein Semester Maschinenbau an der Technischen Hochschule Berlin und vom Wintersemester 1933 an Naturwissenschaften an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin.

Die Dissertation wurde in der Zeit vom April 1937 bis Ende 1939 im I. Physikalischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.